

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/09

G03F 7/038

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813469.4

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330779A

[22] 申请日 1999.11.9 [21] 申请号 99813469.4

[30] 优先权

[32] 1998.11.18 [33] US [31] 09/195,057

[86] 国际申请 PCT/EP99/08571 1999.11.9

[87] 国际公布 WO00/29906 英 2000.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.18

[71] 申请人 克拉里安特国际有限公司

地址 瑞士穆腾茨

[72] 发明人 M·派德马纳班 R·R·达姆尔

S·A·菲克纳 J·E·奥波兰德

J·P·萨甘

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 杜京英

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于深紫外线光刻胶的防反射组合物

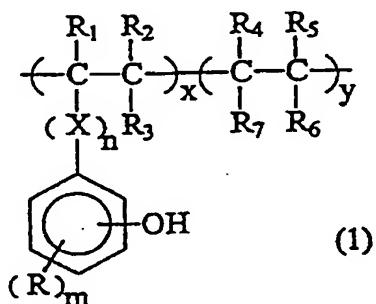
[57] 摘要

本发明涉及一种新颖的防反射涂料组合物，其中该组合物包括共聚物、热酸产生剂和溶剂组合物。本发明进一步包括将该组合物用于光刻的方法。该组合物强有力地吸收约 130nm 至约 250nm 的辐射。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 一种可用于对光刻胶形成防反射涂层的组合物，包括具有如下结构的聚合物：



其中：

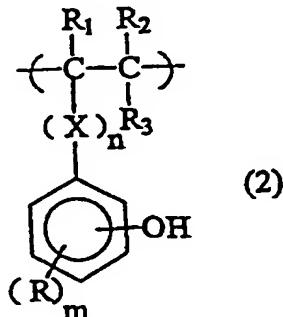
X 为 CO_2 、0 或 SO_2 和 $n=0$ 或 1，x 为整数，以及 y 为 0 或整数，条件是当 $n=0$ 时，y 为整数，

R 为氢、卤素、硝基、烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、烷氧基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$) 或酯 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)，以及 $m=1\text{-}4$ ，

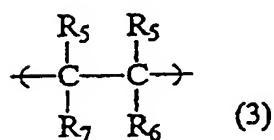
R_1 至 R_7 独立地为氢、卤素、烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、脂环基团、烷氧基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、酯 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、 CO_2 (烷基) OH 、 CO_2 (烷基) $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ，还有其中 R_7 和 R_6 结合形成饱和环或酸酐，

交联剂、热酸产生剂和溶剂。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物包含至少一种具有如下结构 (2) 的重复酚单元



和至少一种具有如下结构(3)的重复非芳烃单元



其中：

X 为 CO_2 、O 或 SO_2 和 $n=0$ 或 1,

R 为氢、卤素、硝基、烷基($\text{C}_1\text{-C}_4$)、烷氧基($\text{C}_1\text{-C}_4$)或酯($\text{C}_1\text{-C}_4$)，以及 $m=1\text{-}4$,

R_1 至 R_7 独立地为氢、卤素、烷基($\text{C}_1\text{-C}_4$)、脂环基团、烷氧基($\text{C}_1\text{-C}_4$)、酯($\text{C}_1\text{-C}_4$)、 CO_2 (烷基) OH 、 CO_2 (烷基) $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ，还有其中 R_7 和 R_6 结合形成饱和环或酸酐。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述防反射涂料的吸收参数(k)在光刻胶敏感的波长处为 0.3 至 0.7。

4. 权利要求 2 的组合物，其中所述非芳烃单元构成该共聚物的至少约 35 mol%。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述交联剂选自三聚氰胺类、羟甲基化物、甘脲类、羟烷基酰胺类、环氧和环氧胺树脂类、封闭异氰酸酯类、和二乙烯基单体类。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述热酸产生剂选自甲苯磺酸硝基苄基酯类、苯磺酸硝基苄基酯类和酚磺酸酯类。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述热酸产生剂在高于 90 下活化。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述热酸产生剂在高于 150 下活化。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述热酸产生剂在高于 190 下活

化。

10. 权利要求 1 的组合物，其中所述溶剂选自丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、乳酸乙酯、2-庚酮、环戊酮、环己酮和 γ -丁内酯。

11. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物选自聚(羟基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸羟苯基酯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸羟苯基酯)或其混合物。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所述光刻胶对 130 至 220 nm 波长敏感。

13. 权利要求 1 的组合物，其中所述光刻胶包括非芳烃聚合物、光活性化合物和光刻胶溶剂。

14. 权利要求 1 的组合物，其中所述组合物进一步包括选自聚羟基苯乙烯、线型酚醛树脂、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的其它聚合物。

15. 权利要求 14 的组合物，其中其它聚合物的量低于总固体的 50 wt %。

16. 权利要求 1 的组合物，其中该组合物还包括选自流平剂、染料和增粘剂的添加剂。

17. 一种制品，包括具有权利要求 1 的防反射涂料组合物层以及在该层上具有包括非芳族聚合物、光活性化合物和光刻胶溶剂的光刻胶涂层的衬底。

18. 一种形成图形的方法，包括：

- a) 用权利要求 1 的反射涂料组合物涂布衬底并烘烤；
- b) 在防反射涂层上涂布光刻胶薄膜并烘烤；
- c) 对该光刻胶进行成像曝光；
- d) 对该光刻胶进行显影；和
- e) 可任选地在曝光后烘烤衬底。

19. 权利要求 18 的方法，其中将光刻胶在 130 nm 至约 200 nm 的波长下进行成像曝光。

20. 权利要求 18 的方法，其中所述光刻胶包括非芳族聚合物、光

01.05.16

活性化合物和光刻胶溶剂。

21. 权利要求 18 的方法，其中将该防反射涂层高于 90℃的温度下烘烤。

说 明 书

用于深紫外线光刻胶的防反射组合物

背景技术

本发明涉及新的防反射涂料组合物和用于通过在反射衬底 (substrate) 与光刻胶涂层之间形成该新防反射涂料组合物薄层进行图像处理中的用途。此类组合物特别适用于通过用光刻 (photolithographic) 技术加工半导体元件，尤其是需要用深紫外线曝光的那些半导体元件。

光刻胶组合物用于微光刻 (microlithography) 工艺中制造微型化电子部件，例如制造计算机芯片和集成电路。在这些方法中，通常首先将光刻胶组合物薄涂膜施于衬底，如用于制造集成电路的硅片上。然后将该涂布的衬底烘烤以蒸发光刻胶组合物中的所有溶剂并使涂层固定在衬底上。接着将衬底的经烘烤涂布表面在辐射下进行成像曝光。

这种辐射曝光在涂布表面的曝光区域造成化学变化。可见光、紫外光、电子束和 X-射线辐射能是目前常用于微光刻工艺中辐射类型。在这种成像曝光后，将涂布衬底用显影溶液处理以溶解并除去辐射暴光或未暴光区域的光刻胶。

半导体元件微型化的趋势导致采用对越来越低波长辐射敏感的新型光刻胶，且还导致使用复杂的多层体系以克服与此微型化有关的问题。

对于构成低于四分之一微米几何尺寸的图形化成像，可利用高分辨的化学增强深紫外线 (100-300 nm) 正和负色调光刻胶。有两种主要的深紫外线 (UV) 曝光技术提供对微型化明显的改进，它们是在 248 nm 和 193 nm 处发出辐射的激光。此类光刻胶的例子在 US 4,491,628、US 5,350,660、EP794458 和 GB 2320718 中给出，这些专利这里作为参考引入。用于 248 nm 的光刻胶通常基于取代的聚羟基苯乙烯和其共

聚物。另一方面，用于 193 nm 曝光的光刻胶需要非芳族聚合物，因为芳烃在此波长下不透明。通常将脂环族烃加入聚合物中以弥补不存在芳烃造成的耐蚀刻损失。此外，在较低波长下，来自衬底的反射更加剧对光刻胶的光刻性能的损害。因此，在这些波长下，防反射涂料变得至关重要。

将高吸收性防反射涂料用于光刻中是消除光从高反射衬底反射回来造成的问题的一个较简单方法。回反射性的两个主要缺点是薄薄膜的干涉影响和反射刻痕。随着光刻胶厚度变化，薄薄膜干涉或驻波导致临界线宽度尺寸变化，此变化是光刻胶薄膜中的总光强度变化造成的。当光刻胶在包括分布 (topographic) 特征的衬底上构图时，反射刻痕将变得严重，包括分布特征的衬底通过光刻胶膜散射光，导致线宽变化，在极端情况下，形成光刻胶完全损失的区域。

过去将染色光刻胶用于解决这些反射问题。然而，通常已知，染色光刻胶仅降低来自衬底的反射，但不能完全消除此反射。此外，染色光刻胶还造成光刻胶的光刻性能降低，以及染料可能升华和染料在光刻胶薄膜中不完全相容。

当需要进一步降低或消除线宽变化时，使用底部防反射涂料提供了消除反射的最佳解决方法。在用光刻胶涂布和曝光前将底部防反射涂料施于衬底上。将光刻胶曝光成像并显影。然后通常在氧等离子体中将曝光区域中的防反射涂料蚀刻，从而将抗蚀图转移到衬底上。防反射薄膜的蚀刻速率应比光刻胶相对高一些，这样在蚀刻工艺期间不过分损失光刻胶薄膜的条件下蚀刻防反射薄膜，无机类防反射涂层包括诸如 TiN、TiON、TiW 和其上旋涂有 30 NM 范围的有机聚合物的薄膜，并描述于如下论文中：C. Nolscher 等人，Proc SPIE 第 1086 卷，242 页 (1989)；K. Bather, H. Schreiber，《薄固体膜》(Thin solid films)，200, 93, (1991)；G. Czech 等人，《微电子工程》(Microelectronic Engineering)，21, 51 页 (1993)。无机 B. A. R. C 要求精确控制薄膜厚度、薄膜均匀性、特殊的沉积装置、光刻胶涂布前的复杂增粘技术、分开的干燥蚀刻图形转移步骤、和用于除去的干

蚀刻。

有机 B.A.R.C 是更优选的，并通过将染料加入聚合物涂料中配制 (Proc SPIE 第 1086 卷, (1989), 106 页)。这种掺混染料的涂料的问题包括 1) 在旋涂期间聚合物与染料组分的分离问题, 2) 染料汽提入光刻胶溶剂中, 和 3) 在烘烤工艺中热扩散入光刻胶中。这些影响造成光刻胶性能降解, 因此不是优选的组合物。

光吸收成膜聚合物是另一种选择。聚合物有机防反射涂料是本领域已知的, 如 EP 583, 205 中描述的, 该文献这里作为参考引入。然而, EP 583, 205 中描述的防反射薄膜自有机溶剂如环己酮和环戊酮流延。使用此类有机溶剂操作的潜在危险性已导致开发防反射涂料组合物, 如 US 5, 652, 317 中公开的那些, 其中防反射涂料的固体组分是可溶的并且可由低毒危险性的溶剂旋涂流延。半导体工业中已知的具有低毒性的优选溶剂是丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇单甲基醚 (PGME) 和乳酸乙酯。使用可溶于优选的低毒性溶剂的防反射涂料的另一优点是, 这些相同的溶剂还可用于除去防反射涂料的边缘珠粒, 且不会出现另外的危险或装置费用, 因为这些溶剂还用于光刻胶和光刻胶加工中。现有技术中公开的本发明聚合物构成这样一些聚合物, 即其中生色团为来自聚合物主链的侧基, 和其中通常为芳烃的生色团在光刻胶曝光的波长如 436 nm、365 nm 和 248 nm 下吸收。已发现这些聚合物用作对 193 nm 敏感的光刻胶的防反射涂料时无效。据信, 这些防反射聚合物芳烃性能特别突出, 因此反射性太强, 从而起到的是镜面而非吸收剂的作用。此外, 由于这些聚合物为高度芳烃的, 与用于 193 nm 曝光的新型非芳烃光刻胶相比具有太低的干燥蚀刻速率, 因此对成像和蚀刻无效。若防反射涂料的干燥蚀刻速率类似于或低于涂于防反射涂层上面的光刻胶的蚀刻速率, 则光刻胶图形会被损害或不能准确转移至衬底上。

EP 542 008 中公开的防反射组合物基于高级芳族聚合物, 如线型酚醛树脂、聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚与苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的共聚物等。此外, 这种防反射涂料必须能够与光刻胶交联, 其中光刻

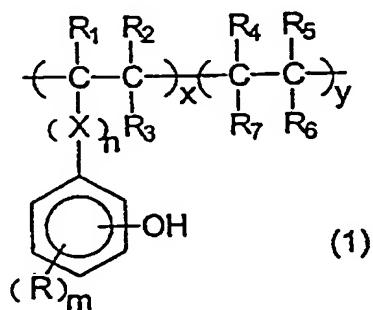
胶基于在 248 nm 处敏感的聚乙烯基苯酚树脂。然而，防反射涂料和光刻胶中的高芳烃程度以及线型酚醛树脂、聚乙烯基苯酚等的低蚀刻速度对在 193 nm 处的成像加工有害。因此，必须具有在曝光低于 230 NM 时充分起作用的底部防反射涂料。

已发现，本发明的新颖防反射涂料具有能够使图像完整转移至衬底上的良好干燥蚀刻性能，和良好的吸收特性以防止特别是在 193 nm 处的反射蚀刻和线宽变化或驻波。此外，在防反射涂料与光刻胶薄膜之间基本上不存在混合。这些防反射涂料还具有良好的溶液稳定性，且特别可形成具有良好涂层质量的薄膜，后者对于光刻是特别有利的。当将防反射涂料与光刻胶一起用于成像工艺中时，可获得清洁的图像。

本发明概述

本发明涉及适用于与光刻胶一起使用的新颖防反射涂料组合物，其中该组合物包括共聚物、热酸产生剂和溶剂组合物。本发明进一步包括将该组合物用于光刻的方法。该组合物强有力地吸收约 130 nm 至约 250 nm 的辐射。

该新颖组合物的聚合物具有如下结构：



其中：

X 为 CO₂、O 或 SO₂ 和 n=0 或 1，x 为整数，以及 y 为 0 或整数，条件是当 n=0 时，y 为整数。

R 为氢、卤素、硝基、烷基 (C_1-C_4)、烷氧基 (C_1-C_4) 或酯 (C_1-C_4)，以及 $m=1-4$ ，

R_1 至 R_7 独立地为氢、卤素、烷基 (C_1-C_4)、脂环基团、烷氧基 (C_1-C_4)、酯 (C_1-C_4)、 CO_2 (烷基)OH、 CO_2 (烷基) $COCH_2COCH_3$ ，还有其中 R_7 和 R_6 结合形成饱和环或酸酐。

这些聚合物优选为聚(羟基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸羟苯基酯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸羟苯基酯)或其混合物。

热酸产生剂在高于 90°C，优选高于 150°C，更优选高于 190°C 下活化。

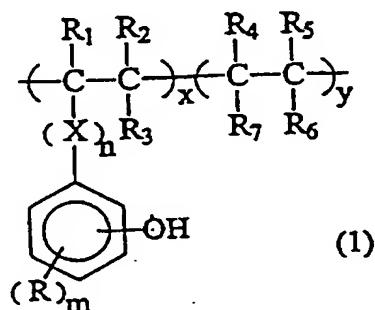
该新颖组合物的溶剂为有机溶剂，特别是低毒并且还具有良好涂布和溶解性能的溶剂。公知的具有低毒并可用于溶解本发明组合物固体组分的优选有机溶剂为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乳酸乙酯(EL)和 2-庚酮，不过还可单独或以混合物形式使用其它低毒溶剂。

本发明还涉及一种制品，它包括具有所述新颖防反射涂料组合物层以及在该层上具有包括非芳族聚合物、光活性化合物和光刻胶溶剂的光刻胶涂层的衬底。

本发明进一步包括在衬底上形成图形的方法。将该衬底涂布本发明防反射涂料膜，将其加热以除去所有残余溶剂并使涂层不溶解。然后在该防反射涂层上面由光刻胶溶液形成薄膜并进一步加热以基本除去光刻胶溶剂。将该光刻胶薄膜(优选包括在 193 nm 处敏感的非芳烃聚合物)通过光掩模在约 130 nm 至约 300 nm 的紫外线辐射下进行成像曝光，并在显影剂中处理以呈现光刻胶图形。该光刻胶优选包括非芳烃聚合物、光活性化合物和光刻胶溶剂。可将该衬底在显影步骤之前或之后加热，以得到质量优异的图像。然后可将该经曝光的薄膜通常在含氧气的等离子体中干燥蚀刻，其中光刻胶图形起到蚀刻光掩模的作用。

本发明详细描述

本发明涉及一种新颖防反射涂料组合物，其中该组合物包括聚合物、交联剂、热酸产生剂和溶剂成分。本发明进一步包括将该组合物用于光刻的方法。该新颖组合物的聚合物具有如下结构：



其中：

X 为 CO_2 、O 或 SO_2 和 $n=0$ 或 1，x 为整数，以及 y 为 0 或整数，条件是当 $n=0$ 时，y 为整数。

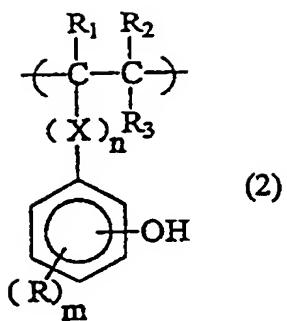
R 为氢、卤素、硝基、烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、烷氧基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$) 或酯 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)，以及 $m=1\text{-}4$ ，

R_1 至 R_7 独立地为氢、卤素、烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、脂环基团、烷氧基 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、酯 ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、 CO_2 (烷基) OH 、 CO_2 (烷基) $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ，还有其中 R_7 和 R_6 结合形成饱和环或酸酐。

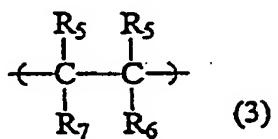
该聚合物对吸收深紫外区，尤其是约 193 nm 处的辐射特别有效。

本发明的聚合物可为仅有酚单元的均聚物，其中 X 表示 CO_2 、O 或 SO_2 ， $n=0$ 和 $y=0$ 。该均聚物的一个例子是聚(甲基丙烯酸羟苯基酯)。本发明排除聚羟基苯乙烯或线型酚醛树脂作为主聚合物组分。

本发明聚合物还可包括含至少一种具有如下结构 (2) 的重复酚单元



和至少一种具有如下结构(3)的重复非芳烃单元的共聚物。



酚单元提供交联点以及在深UV区吸收的生色团。该羟基优选处于邻位或对位，更优选处于对位。其它取代基也可存在于芳环上，只要它们不为芳烃且不含将导致在长紫外区即320 nm至450 nm吸收的任何共轭基团即可。与苯酚共轭的取代基如-N=N-或-C=C-将被排除。芳环的取代基优选为氢、烷基、烷氧基、酯、硝基或卤素；例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、乙酰氧基和氯，更优选氢、硝基或烷基。苯酚可直接或通过连接基团X与主链连接，其中X为CO₂、SO₂或O，优选CO₂。该共聚物可包括单一类型的苯酚单元，或两类或多类苯酚单元的混合物，取决于所需的防反射涂料的特性。不同的取代基可用于增强某些性能，例如粘结力、溶解性能、吸收性能和成膜性能。用于与非芳烃单体聚合的优选酚单体为羟基苯乙烯、甲基丙烯酸羟苯基酯、或其混合物。

非芳烃单元可为不含芳基的任何不饱和单元。用于聚合的共聚单体的具体例子是丙烯酸或甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酐、丙烯腈、乙烯基醚等。可使用一种非芳烃共聚单体或两种或多种非芳烃共聚单体的混合物，取决于所需的防反射涂料的特性。不同的取代基可用于增强例如粘结力、溶解性能、吸收性能和成膜性能。

酚单元与非芳烃单元在共聚物中的比例可根据防反射涂料所需的性能而变化，酚单元优选为约35 mol%至约65 mol%，更优选约45 mol%

% 至约 55 mol%，特别是其中羟基苯乙烯或其衍生物用作酚单体时。

该新颖组合物在 193 nm 处的吸收参数(*k*)为约 0.3 至约 0.7，优选约 0.5 至约 0.65，用椭圆测量计(ellipsometry)测量。折光率数值(*n*)为约 1.25 至约 1.9。由于该组合物在 193 nm 处的良好吸收特性，可使用大小约 40 nm 的极薄防反射薄膜。当使用非芳烃光刻胶如在 193 nm 处敏感的那些非芳烃光刻胶时，若该光刻胶薄膜薄且必须起到防反射薄膜的蚀刻光掩模作用，则这是特别有利的。防反射涂料的薄膜厚度低于 150 nm，更优选低于 90 nm。

本发明聚合物可按本领域已知的任何标准聚合方法制备，这些方法的例子是自由基、阴离子或阳离子共聚技术。聚合物可用溶液、乳液、本体、悬浮聚合等合成。该聚合物还可由封端单体合成，例如其中在聚合前将酚单体的羟基基团用诸如乙酰基基团封闭，在聚合物合成功后将该封闭基团水解，由此得到本发明新颖组合物的聚合物。该共聚物可具有各种结构，如无规、嵌段、接枝等。聚合物的重均分子量可为约 1500 至约 50,000，优选 4,000 至约 30,000，更优选 5,000 至约 20,000。当重均分子量低于 1,500 时，对于防反射涂料不能获得良好的成膜性能，当重均分子量太高时，则会损害诸如溶解性、贮存稳定性等。

各种交联剂可用于本发明组合物中。可使用在酸存在下可交联聚合物的任何合适交联剂。这些交联剂的例子是三聚氰胺类、羟甲基化物(methyols)、甘脲类、羟烷基酰胺类、环氧和环氧胺树脂类、封闭异氰酸酯类、和二乙烯基单体类。优选三聚氰胺类如六甲氧基甲基三聚氰胺、甘脲类如四(甲氧基甲基)甘脲、和芳烃羟甲基类如 2,6-双羟甲基对甲酚。

本发明的热酸产生剂为加热至温度高于 90°C 和低于 250°C 时产生酸的化合物。该酸与交联剂一起交联聚合物。防反射薄膜热处理后变为不溶于用于涂布光刻胶的溶剂中，而且也不溶于用于使光刻胶成像的碱性显影剂中。热酸产生剂优选在 90°C，更优选在 150°C，进一步更优选在 190°C 下活化。将防反射薄膜加热足够长时间以使涂料交

联。热酸产生剂的例子是甲苯磺酸硝基苄基酯如甲苯磺酸 2-硝基苄基酯、甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基酯、甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基酯、甲苯磺酸 4-硝基苄基酯；苯磺酸硝基苄基酯如 4-氯苯磺酸 2-三氟甲基-6-硝基苄基酯、4-硝基苯磺酸 2-三氟甲基-6-硝基苄基酯；酚磺酸酯如 4-甲氧基苯磺酸苄基酯。

在该新颖防反射组合物中，热酸产生剂优于游离酸，尽管也可以使用游离酸，因为随着时间的流逝防反射溶液的贮存稳定性可因酸的存在而受到影响。只有当加热在衬底上的防反射薄膜时才活化热酸产生剂。尽管热酸产生剂对于有效交联聚合物是优选的，但也可以使用包括聚合物和交联剂的防反射组合物，其中加热交联聚合物。

共聚物在本发明组合物中的量可为约 90 wt% 至约 50 wt%，优选约 85 wt% 至约 70 wt%，更优选约 80 wt% 至约 70 wt%，按组合物的固体部分计。交联剂在本发明组合物中的量可为约 5 wt% 至约 50 wt%，优选约 15 wt% 至约 30 wt%，按组合物的固体部分计。热酸产生剂在本发明组合物中的量可为约 0.1 wt% 至约 5 wt%，优选约 0.5 wt% 至约 3 wt%，更优选约 1 wt% 至约 2 wt%，按组合物的固体部分计。

可用于本发明组合物的典型溶剂（单一溶剂或混合物）为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)和乳酸乙酯(EL)、2-庚酮、环戊酮、环己酮和 γ -丁内酯，但优选 PGME、PGMEA 和 EL 或其混合物。具有低毒性、良好涂覆性和溶解性的溶剂通常是优选的。

防反射涂料组合物包括本发明的共聚物、交联剂和热酸产生剂以及合适的溶剂或溶剂混合物。为增强涂料的性能可加入其它组分如单体染料、低级醇、表面流平剂、增粘剂、消泡剂等。其它聚合物如线型酚醛树脂、聚羟基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸酯可加入组合物中，条件是对性能无不利影响。优选将这种聚合物的量保持低于组合物总固体的 50 wt%，更优选 20 wt%，进一步更优选低于 10 wt%。

由于防反射薄膜被涂覆于衬底的上面并要进一步进行干燥蚀刻，

因此可预想该薄膜应具有足够低的金属离子含量和足够纯度，这样对半导体的性能才会没有不利影响。进行处理如将聚合物的溶液通过离子交换柱、过滤和萃取方法可降低金属离子的浓度和减少颗粒。

该防反射涂料组合物可用本领域公知的技术如浸涂、旋涂或喷涂涂覆于衬底上。防反射涂层的膜厚度为约 20 nm 至约 200 nm。正如本领域所公知的那样，最佳薄膜厚度为在光刻胶中观察不到驻波时的厚度。已意想不到地发现，对于此新颖组合物，可使用极薄的涂层，原因在于该薄膜具有优良的吸收和折射率性能。将该薄膜进一步在热板或对流烘箱上加热足够长的时间，以除去任何残留的溶剂并诱导交联，使防反射涂层不溶解以防止防反射涂层与光刻胶层混合。

光刻胶可为用于半导体工业的任何类型的光刻胶，只要光刻胶和防反射涂料中的光活化物质在用于成像处理的曝光波长下吸收即可。

存在两类光刻胶组合物：负工作 (negative-working) 和正工作 (positive-working) 光刻胶组合物。当负工作光刻胶组合物进行辐射成像曝光时，暴露于辐射的光刻胶组合物区域变得较不溶于显影剂溶液（如发生交联反应），而未曝光的光刻胶涂层区域保持相对溶于该溶液。这样，用显影剂处理已曝光的负工作光刻胶导致除去光刻胶涂层的未曝光区域并在涂层中形成负图像，由此暴露其上沉积有光刻胶组合物的下面衬底表面的所需部分。

另一方面，当正工作光刻胶组合物进行辐射成像曝光时，那些暴露于辐射的光刻胶组合物区域变得更溶于显影剂溶液（如发生重排反应），而未曝光的涂层区域保持相对不溶于该溶液。这样，用显影剂处理已曝光的正工作光刻胶导致除去涂层的已曝光区域并在光刻胶涂层中形成正图像。同样暴露下面表面的所需部分。

正工作光刻胶组合物目前比负工作光刻胶更受青睐，原因在于前者通常具有更好的图形分辨性能和图形转移特性。图形分辨性定义为光刻胶组合物在曝光和显影后可以高的图像边缘分辨力从光掩模转移至衬底上的最小特征。在目前的很多制造应用中，要求光刻胶的图形分辨率数量级低于 1 μm。此外，几乎总是要求已显影的光刻胶壁轮廓

线接近垂直于衬底。光刻胶涂层的显影与未显影区域的这种分界转化为光掩模图像在衬底上的精确图形转移。随着微型化发展趋势降低了元件的临界尺寸，这变得更为重要。

当要求亚半微米 (subhalfmicron) 几何尺寸时，也可使用对约 130 nm 至约 250 nm 之间的短波长光敏感的光刻胶。特别优选包括非芳烃聚合物、光致酸产生剂、可有可无的溶解抑制剂和溶剂的光刻胶。本领域已知的在 193 nm 处敏感的光刻胶描述于 EP 794458、WO 97/33198 和 US 5,585,219 中，这些文献这里作为参考引入。不过可将在 193 nm 处敏感的任何光刻胶涂覆于本发明防反射组合物上面。

本发明方法还包括用该新颖防反射涂料涂布衬底，并在热板或对流烘箱上在足够高温度下加热足够长时间以除去涂料溶剂，并将该聚合物交联至足够的程度使涂层不溶于光刻胶涂料溶液或含水碱性显影剂。可用本领域公知的方法使用边缘珠粒除去器清洁衬底边缘。温度的优选范围为约 90°C 至约 250°C。若温度低于 90°C，则发生溶剂除去不足或交联量不足，而当温度高于 250°C 时，组合物会变得化学不稳定。然后将光刻胶涂于防反射涂层上面，并烘烤以基本上除去光刻胶溶剂。将该光刻胶进行成像曝光并在显影剂水溶液中显影以除去已处理的光刻胶。该显影剂优选为包括例如氢氧化四甲基铵的含水碱性溶液。在显影之前和曝光后可将一非必需的加热步骤引入方法中。光刻胶涂布和成像方法是本领域公知的并根据使用的具体类型的光刻胶优化。然后可将已图形化的衬底在合适的蚀刻槽中干燥蚀刻以除去防反射膜的曝光部分，其中残余的光刻胶起到蚀刻光掩模的作用。

可在防反射涂层与光刻胶之间设置一中间层以防止掺混，并且这一点也可想象是在本发明范围内。中间层为由溶剂流延的惰性聚合物，其中聚合物的例子为聚砜和聚酰亚胺。

下面的具体实施例提供对生产和使用本发明组合物的方法的详细描述。然而，这些实施例不以任何方式限制范围，且不应认为是提供为实施本发明必须唯一使用的条件、参数和数值。

实施例 1

用 3.311 g 甲羟戊酸内酯甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸 2-甲基金刚烷基酯的共聚物、0.1361 g 九氟-1-丁磺酸二苯基碘鎓、0.00265 g 呋啶乙醇和 20 g 乳酸乙酯配制用于涂覆在本发明防反射涂层上面的光刻胶。将该溶液用 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。涂布 500 nm 厚的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示不可接受的驻波。

实施例 2 (比较例)

通过将 1.0 g 聚(4-羟基苯乙烯)、0.299 g 四(甲氧基甲基)甘脲 (Powderlink ®, 购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey)、0.013 g 甲苯磺酸对硝基苯基酯溶于 49.0 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。通过将涂有防反射组合物的硅片在 220°C 温度下烘烤 60 秒，然后通过在 J. A. Woollam®VASE 分光镜椭圆测量仪上在 185 至 1000 nm 范围内进行分光镜椭圆测量分析，获得防反射涂料的 n 值（折射率）和 k 值（吸收参数）。在 6 个入射角（55–80°，每步间隔 5°）下在 450 个波长处收集数据，得到超过 2500 个单独的椭圆测量仪测定值。所有测量值使用动态平均。动态平均适用于其中灯输出量大大减少的 DUV 范围。

首先在波长 > 400 nm 下分析薄膜，假定薄膜为纯介电性的（即透明的）。此分析可确定人们未知的薄膜厚度，以及一组描述长波长范围的折射率 n 的真实部分的 Cauchy 系数。然后通过从早先分析已知的薄膜厚度，在各波长下分析该数据，对于各薄膜得到一组分散的曲线 n（折射率）和 k（吸收参数）。使用此方法分析各薄膜。发现折射率为 1.73，吸收参数为 0.9013。

用实施例 1 的光刻胶评估防反射涂料配方的性能。在硅片上用本

实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在光刻胶图像中观察到驻波。

实施例 3

通过将 6 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯(52:48)的共聚物、1.8 g 2,6-双羟甲基对甲酚和 0.078 g 对甲苯磺酸一水合物溶于 48 g 乳酸乙酯与丙二醇单甲基醚乙酸酯的 1:1 混合物中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.466，吸收参数为 0.576。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失低于 1.8%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 4

通过将 3 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯(52:48)的共聚物、0.9 g 2,6-双羟甲基对甲酚和 0.0039 g 对甲苯磺酸一水合物溶于 27 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.466，吸收参数为 0.576。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)中浸泡 60 秒后测得薄膜

01·05·16

厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 5

通过将 3 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯 (52:48) 的共聚物、0.9 g 2,6-双羟甲基对甲酚和 0.0039 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 27 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.466，吸收参数为 0.576。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 6

通过将 3 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯 (52:48) 的共聚物、0.9 g Cymel® 324 (购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey) 和 0.0195 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 27 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。

测得折射率为 1.466，吸收参数为 0.576。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 7

通过将 0.75 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯 (52:48) 的共聚物、0.112 g Cymel® 324（购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey）、0.112 g 2,6-双(羟甲基对甲酚) 和 0.0097 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 36.25 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.452，吸收参数为 0.555。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 8

通过将 0.75 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯 (52:48) 的共聚

物、0.224 g 四(甲氧基甲基)甘脲(Powderlink®, 购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey) 和 0.0097 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 36.25 g 乳酸乙酯中, 制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n(折射率) 和 k(吸收参数)。测得折射率为 1.442, 吸收参数为 0.532。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA) 中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜, 并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察, 线路和间隔图形显示无驻波, 说明该底部防反射涂层有效。

实施例 9

通过将 0.75 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯(52:48)的共聚物、0.13 g 六甲氧基甲基三聚氰胺和 0.0097 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 36.25 g 乳酸乙酯中, 制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n(折射率) 和 k(吸收参数)。测得折射率为 1.445, 吸收参数为 0.545。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA) 中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜, 并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察, 线路和间隔图形显示无驻波, 说明该底部防反射涂层有效。

实施例 10

通过将 0.75 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯(52:48)的共聚物、0.224 g 六甲氧基甲基三聚氰胺和 0.0195 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 36.25 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.455，吸收参数为 0.536。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 11

通过将 0.75 g 4-羟基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯(52:48)的共聚物、0.32 g 四(甲氧基甲基)甘脲 (Powderlink®, 购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey) 和 0.0214 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 36.40 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.456，吸收参数为 0.542。在 200°C 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200°C 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115°C 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110°C 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜

下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 12

将 35.6 g (0.2 mol) 甲基丙烯酸 2-羟苯基酯、5.01 (0.05 mol) g 甲基丙烯酸甲酯溶于 60.92 g 无水四氢呋喃中，向该溶液中加入 4.06 g 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)。将该物料在 70℃ 下在氮气气氛下搅拌 5 小时。将该粘性溶液倒入异丙醇中，洗涤该沉淀物，并在异丙醇中再沉淀两次。如此分离出 40 g 聚合物，将其真空干燥。

实施例 13

通过将 1.0 g 实施例 12 中制备的甲基丙烯酸 2-羟苯基酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物、0.32 g 四(甲氧基甲基)甘脲 (Powderlink®, 购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey) 和 0.013 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 49.0 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。按实施例 2 所述获得该防反射涂料的 n (折射率) 和 k (吸收参数)。测得折射率为 1.806，吸收参数为 0.58。在 200℃ 下烘烤 60 秒并在丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中浸泡 60 秒后测得薄膜厚度损失为 0%。用实施例 1 的光刻胶评估该防反射涂料配方的性能。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜，并在 200℃ 下烘烤 60 秒。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115℃ 下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110℃ 下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt% 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。

实施例 14

将 53.4 g (0.3 mol) 甲基丙烯酸邻羟基苯基酯溶于 80.1 g 无水四氢呋喃中，向该溶液中加入 5.34 g 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)。

01.05.18

将该物料在 70℃下在氮气气氛下搅拌 5 小时。将该粘性溶液倒入异丙醇中，洗涤该沉淀物，并在异丙醇中再沉淀两次。如此分离出 40 g 聚合物，将其真空干燥。

实施例 15

通过将 1.0 g 实施例 14 中制备的聚(甲基丙烯酸 2-羟基苯基酯)、0.294 g 四(甲氧基甲基)甘脲 (Powderlink®, 购自 Cytec Industries, West Paterson, New Jersey) 和 0.013 g 甲苯磺酸对硝基苄基酯溶于 49 g 乳酸乙酯中，制备防反射涂料组合物。将该溶液通过 0.45 和 0.2 μm 过滤器过滤。通过将涂有该防反射组合物的硅片在 220℃温度下烘烤 60 秒，然后用椭圆测量仪在 193 nm 处测量 n 和 k 值，获得 n 值（折射率）和 k 值（吸收参数）。测得折射率为 1.8087，吸收参数为 0.652。在硅片上用本实施例的防反射涂料配方涂布约 40 nm 厚的薄膜。然后涂布 500 nm 厚的实施例 1 的光刻胶溶液并在 115℃下烘烤 60 秒。然后将该基片用 193 nm 的曝光工具进行成像曝光。将已曝光的基片在 110℃下烘烤 60 秒并用氢氧化四甲基铵的 2.38 wt % 水溶液显影 60 秒。在扫描电子显微镜下观察，线路和间隔图形显示无驻波，说明该底部防反射涂层有效。